云 南 植 物 研 究 1991; **13** (3): 327—330
Acta Botanica Yunnanica

黄鞘蕊花的化学成分

李朝明 林中文 陶国达 张宏杰 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204)

摘要 从黄鞘蕊花（*Coleus xanthanthus* C. Y. Wu et Y. C. Huang）中分得 8 种成分。其中 1 个是新的醌式二萜，命名为黄鞘蕊花甲素（1），其结构为 17-methyl(15→16)abieo-16-methoxy-2α-acetoxy-coleon U. 7 个已知化合物。coleon U (2), sugiol (3), β-谷甾醇，胡萝卜甙，三十三烷醇，三十三烷和二十八烷酸。

关键词 黄鞘蕊花；唇形科；醌式二萜；黄鞘蕊花甲素；一维和二维核磁共振谱

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF COLEUS XANTHANTHUS

LI Chao-Ming, LIN Zhong-Wen, TAO Guo-Da,
ZHANG Hong-Jie, SUN Han-Dong

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract Some species of *Coleus* (Labiatae) are used in Chinese folk medicine for the treatment of rheumatic arthritis, injuries from falls, catch cold, cough, tuberculosis, hemoptysis neurasthenia, snake-bite and scabies. Searching for the active principles from this genus, we investigated *Coleus xanthanthus* C. Y. Wu et Y. C. Huang, an endemic plant to Xishuagnbanna of the Yunnan province. Eight compounds have been isolated from the methanol extracts of this plant by column chromatography on silica gel and preparative thin layer chromatography on silica gel. One of these compounds was identified as new constituent named as xanthanthusin A(1), which belongs to abietane quinone diterpenoid. The other seven were known compounds, namely, coleon U (2), sugiol (3), β-sitosterol, daucosterol, tritriacontanol, tritriacontane and octacosanic acid. Their structures were elucidated by spectroscopic methods.

Key words *Coleus xanthanthus;* Labiatae; Abietane quinone diterpenoid; Xanthanthusin A; 1D and 2D NMR

1977 年 J. S. Tandon 等从唇形科鞘蕊花属植物毛喉鞘蕊花（*Coleus forskohlii*）中分到了具有解痉挛和降压作用的二萜化合物福司可林（forskolin）[1]，曾被认为是一种

1990年7月收稿，1990年10月定稿。

很有希望的治疗心血管病的新药。另外还从该属的其他一些植物中分到若干昆虫拒食剂和有抗癌活性的醌式二萜[2,3]。从而对该属植物的研究引起广泛的重视。

(1) (2) (3)

黄鞘蕊花（*Coleus xanthanthus* C. Y. Wu et Y. C. Huang）为小灌木，花小，淡黄色，系我国特有植物，分布在西双版纳地区。化学成分未见报道。我们从中分得8个化合物，其中1个是新的醌式二萜，命名为黄鞘蕊花甲素（xanthanthusin A）(1)，推定其结构为 17–methyl(15→16)abieo–16–methoxy–2α–acetoxy–coleon U (1)；其余7个为已知化合物，即：coleon U(2)，sugiol (3)，β–谷甾醇(β–sitosterol)，胡萝卜甙(daucosterol)，三十三烷醇(tritriacontanol)，三十三烷(tritriacontane)[4]和二十八烷酸(octaconic acid)[5]。

黄鞘蕊花甲素(xanthanthusin A)(1)：黄色柱状结晶，mp156–158℃，$[\alpha]_D^{21°}$ +36.42°(c 0.508, $CHCl_3$)，$C_{23}H_{30}O_8$(M^+434)。UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε)：207(4.34)，268(4.10)，283(3.88)，329.5 (3.66)，399 (3.88)；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3460，3400 (OH)，1730，1280，1250 (酯基)，1600，1580 (芳环)。提示该化合物具有松香烷型醌式二萜的骨架[6]。^{1}H NMR 呈现3个叔甲基[δ1.49, 1.50, 1.74(各3H, s)]，1个仲甲基[δ1.22, (3H, d)]1个甲氧基[δ3.43, (3H, s)]，1个乙酰氧基[δ2.09, (3H, s)]，2个次甲基[δ3.79, 5.08(各1H, m)]和4个羟基[δ5.87, 9.0, 9.89, 13.0(各1H, D_2O交换消失)]。比较化合物**1**与coleon U(2)的^{1}H，^{13}C NMR(表1)示二者结构相似[6]，仅化合物**1**的2α–H被乙酰氧基所取代。以及没有出现连接于C–13位的异丙基边链信号，而观察到的是17–甲基从C–15位键移至C–16位，且C–16位上1个质子为甲氧基取代的信号。

表1 化合物1, 2和3的^{13}C NMR化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR data of compound 1, 2 and 3

C	1	2	3	C	1	2	3
1	37.2(t)	31.6(t)	38.1(t)	12	150.8(s)	150.3(s)	161.6(s)
2	68.9(t)	18.2(t)	19.1(t)	13	110.6(s)	118.5(s)	134.1(s)
3	41.8(t)	36.5(t)	41.6(t)	14	155.6(s)	156.8(s)	126.5(d)
4	36.0(s)	36.6(s)	33.3(s)	15	30.1(t)	24.6(d)	27.4(d)
5	141.0(s)	143.1(s)	49.9(d)	16	79.5(d)	20.5(q)	22.6(q)
6	141.7(s)	142.0(s)	36.4(t)	17	17.4(q)	20.5(q)	22.8(q)
7	182.8(s)	182.9(s)	197.1(s)	18	28.0(q)	28.0(q)	32.5(q)
8	105.7(s)	105.6(s)	124.0(s)	19	27.3(q)	27.2(q)	21.3(q)
9	135.6(s)	137.3(s)	156.5(s)	20	28.2(q)	28.7(q)	23.3(q)
10	41.2(s)	41.1(s)	38.2(s)	OMe	56.1(q)	–	–
11	134.5(s)	133.2(s)	110.2(d)	OAc	170.7(s) 21.4(q)	–	–

2D $^1H-^1H$ COSY 谱指示出 δ5.08(1H, m)的质子同时与 4 个质子有键合相关关系，为此我们推定其为 2–H。因为在化合物 **1** 的分子中，只有 2–H 才可能同时与 4 个质子产生键合相关。2D NOESY 谱中可以观察到 2–H 与 19–CH_3 的 NOE 关系，说明 2–H 是 β 取向的。 $^1H-^1H$ COSY 谱还确定了另外一些质子的相互偶合关系：δ3.79(1H, 16–H)质子与 δ1.22(3H, d, J＝6.0Hz, 17–CH_3)，2.91(1H, dd, J＝6.8, 15.2Hz, 15–H_b)，3.0(1H, dd, J＝2.4, 15.2Hz, 15–H_a)等质子的相关偶合，δ3.0(15–H_a)质子与 2.91(15–H_b)质子的相关偶合，δ2.19(1H, m, 3β–H)质子与 1.84(1H, dd, J＝6.0, 13.2Hz, 3α–H)，5.08(1H, m, 2β–H) 等质子的相关偶合。2D COLOC（二维远程偶合）谱中 OCH_3 上的质子与 C–16 有远程偶合相关，证明 OCH_3 是连接于 C–16 位的。另外，COLOC 谱指示出 15–H_2 与 C–12，C–14，C–13 有远程偶合，这证明带甲氧基的边链是连接在 C–13 位上。

据此，我们推断化合物 **1** 结构为 17–methyl (15→16)abieo–16–methoxy–2α–acetoxy–coleon U. 2D $^1H-^1H$ 和 $^1H-^{13}C$ 相关谱及 COLOC 谱使得化合物 **1** 的碳谱（表 1）及有关质子氢谱得到了指定。

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定，未经校正；旋光度用 WXG–6 自动旋光仪测定；紫外光谱用 UV–210A 型仪；红外光谱用 PE–577 型分光光度计；质谱用 Finnigan–4510 型质谱仪，EI–70eV 测定；核磁谱用 AM–400 型波谱仪，以 $CDCl_3$ 为溶济，TMS 为内标。各种层析用硅胶和硅胶 G 均为青岛海洋化工厂产品。植物材料采自西双版纳勐腊县。各项光谱数据由本所物理分析仪器组测定。

提取和分离：风干粉碎的黄鞘蕊花全株植物样品 3.2kg，用甲醇回流提取，活性炭脱色，回收溶剂得棕黄色提取物 50g。然后用硅胶进行柱层析，依次以石油醚–氯仿，氯仿，氯仿–丙酮梯度洗脱，收集流份。第一份（氯仿–石油醚 1: 1）得三十三烷；第二份（氯仿–石油醚 1: 1）得 coleon U（2）（5 g）；第三份（氯仿–石油醚 1: 1）得 β–谷甾醇（1.2 g）；第五份（氯仿–丙酮 8: 20）得胡萝卜甙。第二份母液再经硅胶柱层析，收集流份，No.3（氯仿–石油醚 2: 8）得二十八烷酸（20 mg）；第三份母液经硅胶柱层析，收集流份，No.2（氯仿–石油醚 2: 8）得二十八烷酸（110 mg）；No.3（氯仿–石油醚 2: 8）经硅胶柱层析纯化，得黄鞘蕊花甲素（xanthanthusin A)(1)(19 mg)；No.4（氯仿–石油醚 2: 8）经硅胶柱层析纯化（乙醚–石油 1: 9）得 sugiol(3)(20 mg)。

黄鞘蕊花甲素(1)：　黄色柱状结晶，$C_{23}H_{30}O_8$(M^+434)，^1H NMR δ:1.22(3H, d, J＝6.0 Hz, 17–CH_3)，1.49(3H, s, 19–CH_3)，1.50(3H, s, 18–CH_3)，1.74(3H, s, 20–CH_3)，1.84(1H, dd, J＝6.0, 13.2Hz, 3α–H)，2.09(3H, s, OAc)，2.19(2H, m, 1α–H, 3β–H)，2.91(1H, dd, J＝6.8, 15.2Hz, 15–H_b)，3.0(1H, dd, J＝2.4, 15.2Hz 15–H_a)，3.12(1H, dd, J＝5.6, 15Hz, 1β–H)，3.43(3H, s, OCH_3)，3.79(1H, m, 16–H)，5.08(1H, m, 2β–H)，5.87(1H, s, D_2O 交换消失，11–OH)，7.0(1H, s, D_2O 交换消失，6–OH)，

9.89(1H, s, D_2O 交换消失，12−OH)，13.0(1H, s, D_2O 交换消失，14−OH)；MS m／z: 434(M^+, 10)，419, 402, 374(3)，359(9)，342(23)，327(49)，318，299，286，273(21)，59(100)。

coleon U (2): 黄色针晶，$C_{20}H_{26}O_5$(M^+ 346). mp 173℃，无旋光，UVλ_{max}^{EtOH} nm(logε): 211(4.27)，262.5(4.08)，271(4.05)，329(3.56)，415(3.83)；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3460, 3400(OH)，2935, 2870, 1620, 1590, 1560, 1452, 1415, 1370, 1360, 1335, 1305, 1245, 1196, 1030, 960, 845, 815；^{1}H NMRδ: 1.38(2× 3H, d, J=7.2Hz, 16, 17−CH_3), 1.46(3H, s, 18−CH_3), 1.51(3H, s, 19−CH_3), 1.66(3H, s, 20−CH_3), 2.86(1H, m, 1β−H), 3.45(1H, hept, J=7.8Hz, 15−H), 5.06(1H, s, D_2O 交换消失，11−OH)，6.15 (1H, brs, D_2O 交换消失，12−OH), 6.99(1H, brs, D_2O 交换消失，6−OH), 13.0(1H, brs, D_2O 交换消失，14−OH)；MS m／z:346(M^+, 42), 331(M^+−CH_3, 100), 276(88), 264(30), 263(28)上述数据与文献值[6]一致。

sugio(3): 白色针晶，$C_{20}H_{28}O_2$(M^+ 300). mp280℃. UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε): 207(4.22), 232.5(4.17), 285(4.11)；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}:3100（酚羟基），2920，1640（α, β−不饱和酮），1600，1580，1500（芳香环），1370，1340，1310，1265，1180，1090，870；^{1}H NMRδ:0.83(3H, s, 18−CH_3), 0.86(3H, s, 19−CH_3), 1.15(3H, s, 20−CH_3), 1.38(2× 3H, d, J=6.5Hz, 16, 17−CH_3), 2.76(2H, m, 6−H_2), 3.63(1H, m, 15−H), 7.2(1H, s, Ar−H), 8.4(1H, s, Ar−H), 12.4(1H, br, s. D_2O 交换消失，12−OH)；MS m／z: 300(M^+), 285(M^+−15), 257(M^+−43), 243(M^+−57), 229, 217(M^+−83), 215, 203, 189, 173, 163, 153, 141, 128, 115, 105, 91, 83, 77, 69, 55, 41。上述数据与文献值[7]一致。

参考文献

1 Tandon J S, Dhar M M, Ramakumar S et al. Structure of coleonol, a biological active diterpene from *Coleus forskohlii*. *India J Chem* 1977; **15B**: 880—883

2 Kubo I, Matsumoto T, Tori M et al. Structure of plectrin, an aphid antifeedant diterpene from *Plectanthus barbatus*. *Chemistry Letters* 1984; 1513—1516

3 Zelink R, Lavie D, Levy E C et al. Barbatusin and cyclobutatusin, two novel diterpenoids from *Coleus barbatus* Bentham. *Tatrahedron* 1977; **33:** 1457—1467

4 孙汉董，林中文，沈佩琼. 胶粘香茶菜素的化学结构. 云南植物研究 1987; **9**(2): 247—252

5 中国油脂植物编委会编. 中国油脂植物. 北京: 科学出版社, 1987: 472

6 Miyase T, Rüed P, Eugster C H et al. 272, Diterpenoide drüsenfarbstoffe aus Labiaten, coleone U, V, Wund 14−O−formyl−coleon−V, sowie 2, Royleanone aus Plectranthus murianthus Brig; cis−und trans−A／B−6, 7−dioxo−royleanon. *Helv Chem Acta* 1977; **60:** 2770—2779

7 Painuly P, Katti S B, Tandon J S. Deterpenes from *Coleus forskohlii:* structure of coleonol−E and coleonol−F. *Indian J Chem* 1979; **18B**: 214—216